

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-35

(43) 公開日 平成4年(1992)

(51) Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術分野
C 0 7 C 4/06		9280-4H		
B 0 1 J 29/28		Z 6750-4G		
// C 0 7 B 61/00	3 0 0			

審査請求 未請求 請求項の数 2 (

(21) 出願番号	特願平3-104414	(71) 出願人	000008057 三菱油化株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目5番
(22) 出願日	平成3年(1991)5月9日	(72) 発明者	村上 雄一 愛知県名古屋市中白区椿が丘3丁目
		(72) 発明者	丹羽 幹 愛知県愛知郡長久手町長湫打越1
		(74) 代理人	弁理士 曾我 道照 (外6名)

(54) 【発明の名称】 シラン化ゼオライト触媒による炭化水素類の選択的分解法

(57) 【要約】

【目的】 炭化水素混合物原料中の直鎖炭化水素を選択的に分解する方法の提供。

【構成】 化学蒸着法によりシラン化されたゼオライト触媒に炭化水素類を接触させ、該炭化水素類中の分子径の小さい炭化水素を選択的に分解する。

(2)

特開平4-3

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 化学蒸着法によりシラン化されたゼオライト触媒に炭化水素類を接触させ、該炭化水素類中の分子径の小さい炭化水素を選択的に分解することを特徴とする炭化水素分解法。

【請求項2】 炭化水素類が直鎖炭化水素と分岐炭化水素を含む混合物である請求項1記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、シラン化ゼオライト触媒による炭化水素類の選択的分解法に関する。さらに詳しくは、化学蒸着法によりシラン化されたゼオライト触媒により分子径の小さい炭化水素を選択的に分解する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 ナフサの接触分解は、触媒を用いた最も大規模な工業プロセスである。現在ではこの接触分解のほとんどすべてが、ゼオライトを用いた流動接触分解法(FCC)で行われている。これはゼオライト触媒がパラフィン炭化水素の分解触媒に高い活性を示す事による。FCC触媒はシリカ-アルミナのマトリックスに5~7%の超安定Y(USY)型ゼオライト等を混合したものが一般的である。

【0003】 直鎖炭化水素を選択的に分解する触媒としては、ZSM-5型ゼオライトが有効である事が知られており、FCC触媒の添加剤、脱ロウプロセス用触媒として、ZSM-5型ゼオライトが現在工業的に利用されている。しかしZSM-5型ゼオライトによる直鎖炭化水素の分解反応は必ずしも満足すべきものではなく、直鎖炭化水素以外にも、分岐炭化水素の分解も併発し、選択性の高い分解反応とは言えない。

【0004】 化学蒸着法(CVD法)によるゼオライト触媒の細孔制御は特開昭62-52123号公報、特開昭63-230615号公報等に記載されている。化学蒸着法でトラン化したゼオライトをモノアルキルベンゼンのアルキル化に用いた応用が特開昭63-274454号公報に記載されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかし化学蒸着法により調製されたシラン化ZSM-5型ゼオライトが、直鎖

目的は、ゼオライト触媒を化学蒸着法(CVD)で細孔径を制御し、直鎖炭化水素のみを選択する方法を提供することにある。直鎖炭化水素分解するプロセスはFCC以外にも、流動点の軽油、潤滑油を得る脱ロウプロセスが工業されている。本発明による触媒は脱ロウプロセスのに適している。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明は、ゼオライト触媒をCVD法により蒸着し、ゼオライト触媒の細孔径を任意に変化させる事により、直鎖炭化水素を選択的に分解する触媒を調製し、本発明を施す。本発明は、化学蒸着法によりシラン化されたゼオライト触媒に炭化水素類を接触させ、該炭化水素類中の分子径の小さい炭化水素を選択的に分解することとする炭化水素分解法である。

【0008】 ここで化学蒸着法(CVD法)は、コキシシラン等のシラン化剤蒸気とゼオライト触媒で反応させ、ゼオライトの一部をシラン化することである。本発明に用いられるのは実用上可能な温度範囲において、蒸気圧を化合物を用いる事ができる。具体的には、テトラエトキシシラン、更にアルキル炭素数が多いシラン化合物も用いることができる。

【0009】 シラン化剤によるゼオライト触媒は、特に限定されるものでなく、従来公知の行うことができる。蒸着したシリカ量と細孔程度は、使用するゼオライトの組成、そのシミナ比に依存し、またゼオライトの外表面のより異なるが、不純物の少ないゼオライトでしてシリカ量が10重量%蒸着することにより細孔径は約1Å程度は狭まる。

【0010】 本発明で用いられるゼオライトは、ZSM-5型、モルデナイト型、X型等のゼオライトを用いることが出来るが水素の分子径から考えて、ZSM-5型ゼオライトが特に好ましい。

【0011】 本発明のゼオライト触媒により炭化水素類は、直鎖パラフィン、分岐パラフィン、分岐オレフィン、芳香族炭化水

(3)

特開平4-3

た。次に、320℃でテトラメトキシシランを導入して、CVD処理を行った。更に、酸素気流中で400℃の温度にて2時間焼成した。石英バネばかりを用いた重量法により、0℃におけるオクタンと3-メチルヘプタンの拡散定数をCVD処理した触媒について測定した。この結果とCVD処理しない触媒についての結果と比較*

*して表1に示した。CVD処理によりゼオラン化すると、結着量の増加に従い、分岐炭化しなくなることが判る。

【0013】

【表1】

表1

SiO ₂ 結着率 (%)	拡散定数×10 ⁴ (cm ² /S)	
	オクタン	3-メチルヘプタン
0	80	80
8	76	50
15	81	0.7

【0014】実施例

参考例と同様のCVD法で調製したシラン化処理ZSM-5型ゼオライトを内径6mmのバイレックスガラス製反応管に充填し、500℃で1時間、ヘリウムを流して前処理した後、300℃で2-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、3,3'-ジメチル-1-ブテンの混合ガスを供給し、W/F 0.01~0.03mg min/mlで分岐

※解反応を行った。分解反応が一次反応であるしたあと、転化率と接触時間との関係から求めた。反応結果を表2に示す。シラン化したでは、直鎖炭化水素のみが選択的に分解されが判る。

【0015】

【表2】

表2

SiO ₂ 結着率 (%)	速度定数 (ml/mg·min)		
(%)	1-ヘキセン	2-メチル-1-ペンテン	3,3'-ジメチル-1-ブテン
0	38	52	39
8	37	44	0
15	38	9	0

【0016】実施例2

実施例2と同様の方法で、3-メチルヘプタン、オクタン、2,2,4-トリメチルペンタンを反応原料とし、500℃でW/F 0.5~2.0mg min/mlで分解反応を行★

★った結果を表3に示す。シラン化処理したゼは、直鎖炭化水素のみが選択的に分解して

【0017】

【表3】

表3

SiO ₂ 結着率 (%)	速度定数 (ml/mg·min)		
	オクタン	3-メチルヘプタン	2,2,4-トリメチルペンタン
0	0.9	1.6	0.05
8	0.7	1.1	0

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 04334328
PUBLICATION DATE : 20-11-92

APPLICATION DATE : 09-05-91
APPLICATION NUMBER : 03104414

APPLICANT : MITSUBISHI PETROCHEM CO LTD;

INVENTOR : NIWA MIKI;

INT.CL. : C07C 4/06 B01J 29/28 // C07B 61/00

TITLE : METHOD FOR SELECTIVE DECOMPOSITION OF HYDROCARBONS WITH
SILANIZED ZEOLITE CATALYST

ABSTRACT : PURPOSE: To selectively decompose hydrocarbons having a small molecular diameter by bringing the hydrocarbons into contact with a catalyst in which vapor of a silanizing agent is deposited on zeolite according to a chemical vapor deposition method and the pore diameter of the zeolite is optionally changed.

CONSTITUTION: A hydrocarbon composed of a mixture of hydrocarbons such as straight-chain paraffins, branched paraffins, straight-chain olefins, branched olefins, aromatic hydrocarbons and naphthenic hydrocarbons having different molecular diameters is brought into contact with a silanized zeolite catalyst in which vapor of a silanizing agent such as an alkoxysilane is reacted with zeolite (preferably ZSM-5 type zeolite) at a suitable temperature to selectively decompose the hydrocarbons, e.g. the straight-chain hydrocarbons having a small molecular diameter in the mixed hydrocarbons. The decomposition of the hydrocarbons is normally carried out at 200-600°C temperature under ordinary or higher pressure.

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&Japio

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-334328

(43)Date of publication of application : 20.11.1992

(51)Int.Cl.

C07C 4/06
B01J 29/28
// C07B 61/00

(21)Application number : 03-104414

(71)Applicant : MITSUBISHI PETROCHEM CO
LTD

(22)Date of filing : 09.05.1991

(72)Inventor : MURAKAMI YUICHI
NIWA MIKI

(54) METHOD FOR SELECTIVE DECOMPOSITION OF HYDROCARBONS WITH SILANIZED ZEOLITE CATALYST

(57)Abstract:

PURPOSE: To selectively decompose hydrocarbons having a small molecular diameter by bringing the hydrocarbons into contact with a catalyst in which vapor of a silanizing agent is deposited on zeolite according to a chemical vapor deposition method and the pore diameter of the zeolite is optionally changed.

CONSTITUTION: A hydrocarbon composed of a mixture of hydrocarbons such as straight-chain paraffins, branched paraffins, straight-chain olefins, branched olefins, aromatic hydrocarbons and naphthenic hydrocarbons having different molecular diameters is brought into contact with a silanized zeolite catalyst in which vapor of a silanizing agent such as an alkoxysilane is reacted with zeolite (preferably ZSM-5 type zeolite) at a suitable temperature to selectively decompose the hydrocarbons, e.g. the straight-chain hydrocarbons having a small molecular diameter in the mixed hydrocarbons. The decomposition of the hydrocarbons is normally carried out at 200-600°C temperature under ordinary or higher pressure.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of
rejection]

[Kind of final disposal of application other than]

the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]